



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 16 266 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 16 266.8  
㉔ Anmeldetag: 17. 5. 91  
㉕ Offenlegungstag: 12. 3. 92

㉙ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 07 C 233/03  
C 07 C 233/05  
C 07 C 233/65  
C 07 C 231/12  
B 01 J 27/04  
B 01 J 23/02

DE 41 16 266 A 1

㉚ Unionspriorität: ㉚ ㉛ ㉜  
24.05.90 US 528652

㉞ Anmelder:  
Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., US

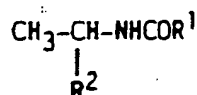
㉟ Vertreter:  
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000  
München

㉡ Erfinder:  
Parris, Gene Everad, Revere, Pa., US; Armor, John  
Nelson, Orefield, Pa., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉣ Verfahren zur Herstellung von N-Vinylamiden

㉤ N-Vinylamide mit der allgemeinen Strukturformel:  
$$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{NHCOR}^1$$
  
worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppe oder eine  
C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>-Aryl- oder substituierte -Arylgruppe ist, werden durch  
Cracken von Carbonsäureamiden mit der allgemeinen Strukturformel gebildet:



worin R<sup>1</sup> wie oben beschrieben ist und R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub> bis C<sub>9</sub>-Alkoxy-, Carboxy- oder Carboxamidgruppe ist. Diese Carbonsäureamide werden durch Erwärmen auf eine Temperatur von etwa 210°-350°C in Gegenwart eines Katalysators gecrackt, der MgS oder ein Oxid oder ein gemischtes Oxid von Ca oder Sr umfaßt.

DE 41 16 266 A 1

## Beschreibung

Diese Anmeldung ist eine teilweise Weiterführung der US-Patentanmeldung, Serien Nr. 07/2 11 806, die hier als Bezug aufgenommen wird.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Cracken von Carbonsäureamiden, um N-Vinylcarbonsäureamide zu bilden.

In der Literatur werden einige unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von Vinylamiden beschrieben. Typischerweise umfassen diese Verfahren anfangs die Bildung von Vorstufen, die anschließend pyrolysiert oder gecrackt werden, um die gewünschten Vinylamide zu erzielen.

US-Patent 45 54 377 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von N-Vinylacetamid durch die thermische Pyrolyse von N-(a-Methoxyethyl)acetamid bei Temperaturen von 400° bis 500° C ohne Verwendung eines Katalysators. Ein ähnliches Verfahren wird in der Japanischen Patentanmeldung 60-1 99 685 beschrieben. In diesem Verfahren werden Alkoxyethylformamid-Derivate als Vorstufen erzeugt, die anschließend einer thermischen Zersetzung unterzogen werden, um N-Vinylformamid zu bilden.

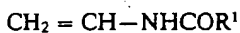
US-Patent 43 34 097 lehrt ein Verfahren zur Synthese von N-Vinylamiden aus Alkoxyethylamiden und deren N-Alkylderivaten durch Abtrennen von Alkoholen. Die Ausgangsmaterialien werden verdampft und in einem Ofen mit porösem Siliciumdioxid bei einer Temperatur von 225–300° C bei atmosphärischem oder subatmosphärischem Druck gecrackt. US-Patent 43 22 271 beschreibt ein Verfahren, bei dem N-Vinyl-N-alkylcarbonsäureamide hergestellt werden, indem von der entsprechenden Alkoxyvorstufe mit oder ohne einem Katalysator Alkohol abgetrennt wird. Die beschriebenen Katalysatoren sind schwach saure Katalysatoren, wie schwach saure Oxide von Al, Be, Zr und W; schwach saure Phosphate von Ca, Al, Mo, B und W; getragenen Aluminosilicate in der H-Form und auch Ammoniumsalze. Es werden Bedingungen der flüssigen und der Gasphase in einem Temperaturbereich von 60–350° C angewendet.

US-Patent 46 70 591 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von N-a-Alkoxyethylformamiden, die als Vorstufen für N-Vinylformamid verwendet werden. Dieses Patent beschreibt auch die Herstellung von N-Vinylformamid durch Pyrolyse der Vorstufe über Katalysatoren, wie SiO<sub>2</sub>, Aluminiumoxid, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Marmor (marble), Eisen, Kupfer, MgO oder ZnO. Die Pyrolyse wird bei atmosphärischem oder subatmosphärischem Druck in einem Temperaturbereich von 300 bis 550° C durchgeführt.

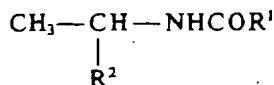
US-Patent 39 14 304 beschreibt ein Verfahren zum Cracken von N-a-Alkoxyethylcarbonsäureamiden, um N-Vinylcarbonsäureamide zu bilden, wahlweise in Gegenwart eines Inertgases wie N<sub>2</sub>, Ar oder CO<sub>2</sub>. Füllkörper aus einem inerten Material wie Glas, Quarz, Keramik, Porzellan, Kohlenstoff, Graphit, Stahl und ähnlichem werden zur Durchführung der Wärmeübertragung in der Reaktionszone verwendet. Gepreßte Oxide von Zink, Zirkonium, Thorium, Cerium, Chromium, Magnesium, Aluminium und ähnliche werden ebenfalls verwendet. US-Patent 35 31 471 beschreibt die Herstellung von N-Vinylverbindungen durch Erwärmen von Alkoxyalkylamiden bei 50–200° C in der Gasphase über schwach sauren Katalysatoren, wie Oxiden von Al, Be, Zr und W, Phosphaten von Ca, Al, B und W und anderen ähnlichen Verbindungen. Ähnliche Katalysatoren und/oder Verfahren zum Cracken von Alkoxyalkylamiden sind in US-Patent 33 77 340 und in der Deutschen Patentanmeldung 11 65 638 beschrieben.

US-Patent 45 78 515 beschreibt ein Verfahren zum Cracken von Ethylenbisformamid durch dessen Erwärmung auf eine Temperatur im Bereich von etwa 150° C bis 750° C, vorzugsweise 300° C bis 625° C, während eines Zeitraums von etwa 0,1 Sekunde bis 1 Stunde in Gegenwart eines festen Kontaktkatalysators. Die Pyrolyse wird über einem nichtsauren oder schwach sauren Katalysator, wie Glas- oder Marmorsplittern durchgeführt. Andere aufgelistete Katalysatoren, die weitestgehend als Wärmeübertragungsmedium dienen, umfassen Kieselerde, abgerauchtes Siliciumdioxid (fumed silica), Schnitt-Glasfaser, Kieselgel, bearbeiteter Sand bzw. Formsand, Calciumcarbonat und Stahl. Damit in Zusammenhang stehende Beschreibungen, die eine ähnliche Pyrolysetechnologie zur Herstellung von N-Vinylacetamid oder N-Vinylformamid beschreiben, umfassen die US-Patente Nr. 44 90 557 und 40 18 826.

Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zur Bildung von N-Vinylamiden mit der allgemeinen Strukturformel:



worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>-Aryl- oder substituierte -Arylgruppe ist, durch Cracken, und zwar Erwärmen von Carbonsäureamiden mit der allgemeinen Strukturformel:

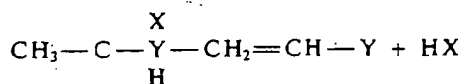


worin R<sup>1</sup> wie oben definiert ist und R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxy-, Carboxy- oder Carboxamidgruppe ist.

Die Carbonsäureamide werden im oder im nahezu gasförmigen Zustand auf eine Temperatur von etwa 210°–350° C in Gegenwart eines porösen Wasserstoff abtrennenden Katalysators erwärmt, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus MgS und Oxiden oder gemischten Oxiden von Ca oder Sr besteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren erreicht hohe Werte der Umwandlung und Selektivität für die N-Vinylamide bei relativ geringen Temperaturen, bei denen die Erzeugung des Cyanwasserstoff-Nebenproduktes gering ist. Im Gegensatz zu typisch herkömmlichen Crackverfahren kann das erfindungsgemäße Verfahren wahlweise bei atmosphärischem oder höherem Druck durchgeführt werden, was den durchschnittlichen freien Weg der Mole-

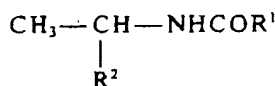
küle erhöht, wodurch mehr Katalysator verwendet werden kann, und wobei im Verhältnis zu anderen derartigen Verfahren eine höhere Raum/Zeit-Ausbeute erreicht wird. Außerdem wurde deutlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren gute Crackergebnisse erreicht, wenn entweder einzelne oder gleichzeitig zugeführte Ausgangsmaterialien verwendet werden. Im Gegensatz zur Lehre gemäß dem Stand der Technik über die thermische Pyrolyse von Vinylamiden erreicht das erfindungsgemäße Verfahren höhere Raum/Zeit-Ausbeuten, niedrigere bevorzugte Temperaturen und die Möglichkeit, bei atmosphärischem Druck zu arbeiten. Herkömmliche Crackverfahren umfassen typischerweise den Bruch der C-C-Bindung. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt jedoch den katalytischen Bruch der C-X-Bindung, wobei X typischerweise Verbindungen von O oder N oder möglicherweise F, S, P oder Si ist. Das erfindungsgemäße Crackverfahren kann als Vinylidencrackreaktion beschrieben werden, die durch die folgende Gleichung verdeutlicht wird:



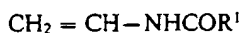
worin X = O, N, S, F, P oder Si.

Nach einer Ausführungsform liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Cracken von Ethylidenbis(formamid), um N-Vinylformamid zu bilden, ein Monomer, das zur Bildung einer Polymervorstufe für die Erzeugung von Poly(N-vinylamin) verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von N-Vinylamiden, das eine wesentlich verbesserte Aktivität und/oder Selektivität beim Cracken von Carbonsäureamiden erreicht, die Vinylamidvorstufen sind. Carbonsäureamide mit der allgemeinen Strukturformel



worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>-Aryl- oder substituierte -Arylgruppe ist, und R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkoxy-, Carboxy- oder Carboxamidgruppe ist, werden in Gegenwart eines porösen Wasserstoff abtrennenden Katalysators auf eine Temperatur von etwa 210° – 350°C erwärmt, um N-Vinylamide mit der allgemeinen Formel zu bilden:



worin R<sup>1</sup> wie oben beschrieben ist.

Beispiele spezifischer Carbonsäureamide, die in diesem Verfahren vorteilhaft sind, umfassen Ethylidenbis(formamid) (BIS), N-(1-Methoxyethyl)formamid (MEF), N-(1-Ethoxyethyl)formamid (EEF), N-(1-Acetoxyethyl)formamid (AEF), N-(1-Methoxyethyl)acetamid (MEA) und N-(1-Ethoxyethyl)acetamid (EEA).

In dieser Erfindung wird die Selektivität als Mole des erzeugten gewünschten Produktes pro Mole des verbrauchten Reaktanten, wobei der Quotient mit 100 multipliziert wird, definiert, und die Umwandlung wird als Mole des verbrauchten Reaktanten pro Mole des zugeführten Reaktanten, wobei der Quotient mit 100 multipliziert wird, definiert. Die Ausbeute ist

Selektivität · (Umwandlung/100).

Die für dieses Crackverfahren geeigneten Katalysatoren sind poröse Wasserstoff abtrennende Katalysatoren, die aus MgS und Oxiden oder gemischten Oxiden von Ca oder Sr ausgewählt sind, wie CaO, SrO, Sr(OH)<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, SrSnO<sub>3</sub> und SrO/MgO. Die katalytische Crackreaktion wird bei einer Temperatur im Bereich von etwa 210° bis 350°C durchgeführt. Die beste Produktselektivität wird erhalten, wenn das Verfahren bei geringem Partialdruck der organischen Zufuhr durchgeführt wird, um zu sichern, daß die Gasphase vorherrschend ist, da die Gasphase bevorzugt ist, obwohl die Reaktion in der flüssigen Phase stattfinden kann. Selbst wenn in der Gasphase gearbeitet wird, ist die Kapillarkondensation in den Katalysatorporen typisch. Es ist ein Gesamtdruck im Bereich von etwa 3 Torr bis etwa 3000 Torr (0,399 bis 399 kPa) oder höher anwendbar, es ist jedoch ein Gesamtdruck bis zu etwa 1000 Torr (133 kPa) bevorzugt, dieser liefert die beste Produktselektivität. Diese Bedingungen ermöglichen einen schnellen Transport des gecrackten gasförmigen Produktes zu äußeren Kühlabscheidern, wo es kondensiert und gesammelt wird, wodurch der Abbau verhindert wird.

Die Reaktion kann wahlweise in Gegenwart eines Inertgas-Verdünnungsmittels, wie Helium, Stickstoff, Argon oder Mischungen davon durchgeführt werden. Diese inerten Verdünnungsmittel sind vorteilhaft, da sie dazu dienen, einen geringen Partialdruck des Carbonsäureamids im Reaktor, eine Erhöhung der Wärmeübertragung auf das und aus dem Katalysatorbett und eine Verringerung des durchschnittlichen freien Wegs der Moleküle zu erreichen, wodurch ein besserer Massentransport in die Katalysatorpartikel und Poren möglich wird, um in einigen Fällen die notwendige Anwendung eines teuren Vakuumverfahrens zu eliminieren. Der Hauptzweck für die Verwendung des Verdünnungsmittels im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Aufrechterhaltung eines geringen Partialdrucks des organischen Amids, wohingegen Lehren aus dem Stand der Technik Verdünnungsmittel nur zum Mitreißen verwenden, um das Verstopfen des Reaktors zu verhindern oder um zum Transport des Materials zum Reaktor beizutragen. Da das inerte Verdünnungsmittel den Partialdruck der

Zufuhr des Carbonsäureamids verringert, kann die Crackreaktion, wie es oben gezeigt ist, bei atmosphärischem oder einem anderen Druck durchgeführt werden und noch in der Gasphase sein, da es der Partialdruck des Carbonsäureamids ist, der niedrig sein muß, um eine vorherrschende Gasphasenreaktion aufrecht zu erhalten. Vorzugsweise wird das Inertgas in einer Menge von etwa 20–98 Mol-%, auf die gesamte Zufuhr (inert und organisch) bezogen, zugesetzt. Während Helium das beste Wärmeleitvermögen zeigt, ist Stickstoff am billigsten und im allgemeinen das bevorzugte Verdünnungsmittel. Die Verwendung des Verdünnungsmittels ist jedoch nur eine bevorzugte Ausführungsform und die Reaktion kann ohne dieses durchgeführt werden, obwohl in Abhängigkeit von den anderen Reaktionsbedingungen ein Vakuum erforderlich sein kann, um die vorherrschende Gasphasenreaktion aufrecht zu erhalten. Außerdem ist es vorteilhaft, den Sauerstoff vom organischen Amid zu entfernen, ehe dieses Amid dem Katalysator zugeführt wird. Dies führt zu einer verlängerten Lebensdauer des Katalysators und zur Maximierung der Katalysatorproduktivität.

Das zu crackende Carbonsäureamid kann in seiner im wesentlichen reinen Form oder als Rohmischung verwendet werden, wie es bei seiner Synthese erhalten wird. Außerdem kann es mit einem geeigneten funktionellen inerten Lösungsmittel verdünnt werden, wie Wasser, Ethanol, Formamid (FAD), Dimethylsulfoxid (DMSO) und ähnliche. Die Reaktion kann entweder schubweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei kontinuierlichen (Durchflußreaktor-)Verfahren beträgt die Verweilzeit der gesamten Zufuhr typischerweise von etwa 0,01 Sekunden bis 20 Minuten, während bei schubweisen Reaktoren Verweilzeiten von einigen Stunden angewendet werden können. Die bevorzugte Verweilzeit für die Durchflußreaktion liegt jedoch im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 2,0 Sekunden. Spuren Mengen von Phenothiazin oder ähnlichen Verbindungen können den kondensierten flüssigen Produkten zugesetzt werden, um die von einem freien Radikal initiierten Reaktionen des Vinylmonomer-Produktes zu hemmen.

#### Beispiel 1

Es wurden einige Durchläufe durchgeführt, um die Leistung der erfindungsgemäßen Katalysatoren mit denen aus dem Stand der Technik beim Cracken eines verdünnten Ausgangsmaterials von BIS in FAM unter den Bedingungen der vorliegenden Erfindung zu vergleichen (siehe Tabelle 1 Fußnoten). Die BIS-Lösung wurde durch Spülen mit N<sub>2</sub> entoxidiert. 2,00 cm<sup>3</sup> eines Katalysators Harshaw MgO wurden mit 10,0 g Quarzsplittern von 10–16 mesh als Vorbehandlungsverdampfer und 7,4 g als Nachbehandlungs-Trägermaterial in ein rostfreies Stahlrohr Typ 316 mit 9/16" (14,29 mm) Außendurchmesser gegeben. Dieses Rohr wurde in einen Reaktor mit Abwärtsströmung eingebaut und bei 900 Standard-cm<sup>3</sup> He/min unter Normalbedingungen auf 275°C erwärmt. Die BIS-Lösung wurde mit einer Strömungsmenge von 18,0 ml/h und einem Gesamtdruck von 850 Torr (113 kPa) in den erwärmten Reaktor gepumpt. Der Abfluß des Reaktors wurde abgekühlt und über einen Zeitraum von vier Stunden wurden Proben gezogen. Zur quantitativen Analyse durch Gaschromatographie wurden 1,00 g des Abflusses zu 9,00 g Methanol und 0,15 g N-Methylpyrrolidon gegeben. Die spezifischen Katalysatoren, die Bedingungen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Cracken einer verdünnten BIS-Zufuhr über Katalysatoren in einem Durchflußreaktor<sup>a)</sup>

Durchlauf	Katalysator	Temp. (°C)	BIS- Strömung <sup>b)</sup> (cm <sup>3</sup> /h)	N <sub>2</sub> /He (SCCM) <sup>c)</sup>	Verweil- zeit <sup>c)</sup> (s)	BIS- Umwand- lung, %	NVF- Selektivität <sup>d)</sup> , %
1	CaO	275	18,00	900	0,073	95	90
2	SrO/MgO	275	18,00	900	0,073	95	89
3	Sr(OH) <sub>2</sub>	275	18,00	900	0,073	83	94
4	SrO	275	18,00	900	0,073	64	94
5	MgS	275	18,00	900	0,073	86	93
6	SrTiO <sub>3</sub>	275	18,00	900	0,073	78	90
7	SrSnO <sub>3</sub>	275	18,00	900	0,073	94	86
8	TiO <sub>2</sub> (Vergleich)	275	18,00	900	0,073	97	46
9	SiO <sub>2</sub> -Gel (Vergleich)	275	18,00	900	0,073	86	62
10	Quarzspäne (Vergleich)	275	18,00	900	0,073	31	72
11	Leeres Rohr (Vergleich/ kein Katalysator)	275	18,00	900	0,073	26	60

a) Reaktordruck = 850–900 Torr (113–119 kPa)

b) Zusammensetzung der Zufuhr: 20% BIS in FAM

c) Verweilzeit (s) = (3600 · P · V<sub>b</sub>)/N · R · T, worin P und T(K) experimentelle Werte sind, N die stündliche molare Strömungsmenge ist, V<sub>b</sub> das Volumen des Katalysators bei 10–16 mesh und R die Gaskonstante ist.

d) Selektivität in Mol-% = (Mole erzeugtes NVF/Mole verbrauchtes BIS)(100).

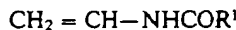
e) SCCM = Standard-cm<sup>3</sup>/min unter Normalbedingungen

Aus den oben in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnissen ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen porösen Katalysatoren zum Cracken von BIS bei geringen Temperaturen und zwar weniger als 350°C vorteilhaft sind. Es ist ebenfalls ersichtlich, daß diese Katalysatoren den herkömmlichen Katalysatoren beim Cracken von BIS bei diesen Reaktionsbedingungen überlegen sind. Insbesondere wurde durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine signifikante Zunahme der NVF-Selektivität erreicht, wenn diese mit Gless et al., US-Patent 40 18 826 (und zwar Kieselgel und Quarzsplitter) und Schnabel et al., US-Patent 39 14 304 (und zwar Quarzsplitter) verglichen wird, als auch wenn ein leeres Rohr ohne Katalysator verwendet wird, wie es ebenfalls von Schnabel et al. beschrieben wird.

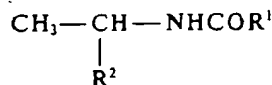
Die vorliegende Erfindung liefert ein wirksames Verfahren bei geringer Temperatur zum Vinylcracken von Carbonsäureamiden, insbesondere Ethylidenbis(formamid), die Vinylamidvorstufen sind, um N-Vinylamide, wie N-Vinylformamid, herzustellen. Das erfindungsgemäße Verfahren bei geringer Temperatur ist vorteilhaft, da die thermische Zersetzung von Formamid zu Cyanwasserstoff und Wasser bekanntlicherweise bei Temperaturen oberhalb oder etwa 350°C stattfindet (siehe Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ausg., Bd. 11, S. 258, und auch Sennewald, US-Patent 37 02 887). Folglich wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Gefahr der HCN-Erzeugung stark reduziert oder eliminiert, die ein ernsthaftes Problem bei herkömmlichen Verfahren bei hoher Temperatur bildet. Zum Beispiel zeigen Cyanidanalysen des Reaktorabflusses nach verschiedenen Durchläufen bei geringer Temperatur (275°C) Cyanidwerte zwischen 0,092 – 0,129 ppm, wohingegen bei 400°C für die gleiche Reaktion, die Quarz- bzw. Kohlenstoffkatalysatoren anwandte, Cyanidwerte von 149 ppm und 3750 ppm gemessen wurden. Die oben aufgeführten Vergleichsbeispiele zeigen deutlich, daß die vorliegende Erfindung, wenn der Durchlauf bei Temperaturen von 210° – 350°C durchgeführt wird, im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren, wenn diese unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden, zu ziemlich überlegenen Werten für Umwandlung und/oder Selektivität für die gewünschten Produkte führt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung von N-Vinylamiden mit der Strukturformel:



worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub> – C<sub>9</sub>-Aryl- oder substituierte -Arylgruppe ist, durch Erwärmen von Carbonsäureamiden auf eine Temperatur von etwa 210° – 350°C, die die Strukturformel aufweisen:



worin R<sup>1</sup> wie oben definiert ist, und R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkoxy-, Carboxy- oder Carboxamid-Gruppe ist, gekennzeichnet durch:

Erwärmen der Carbonsäureamide in Gegenwart eines porösen Katalysators, der MgS oder ein Oxid oder ein gemischtes Oxid von Ca oder Sr umfaßt, um höhere Werte der Umwandlung und/oder Selektivität für die N-Vinylamide zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylidenbis(formamid) erwärmt wird, um N-Vinylformamid zu bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Inertgas als Verdünnungsmittel verwendet wird, um während des katalytischen Vinylcrackens der Carbonsäureamide einen geringen Partialdruck des organischen Amids zu erzeugen.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus N<sub>2</sub>, He und Ar besteht.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas auf die Zufuhr bezogen in einer Menge von 20 – 98 Mol-% vorhanden ist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem Druckbereich von etwa 3 Torr bis etwa 3000 Torr (0,399 – 399 kPa) durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einem Druck von 3 Torr bis 1000 Torr (0,399 – 133 kPa) durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> H ist.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonsäureamid aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ethylidenbis(formamid), N-(1-Ethoxyethyl)formamid, N-(1-Acetoxyethyl)formamid, N-(1-Ethoxyethyl)acetamid, N-(1-Methoxyethyl)formamid und N-(1-Methoxyethyl)acetamid besteht.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonsäureamid mit einem funktionellen inerten Lösungsmittel vermischt wird.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasser, Ethanol und Formamid besteht.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren als schubweises Verfahren durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren als

kontinuierliches Verfahren in einem Durchflußreaktor durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren primär in der Gasphase durchgeführt wird.

5 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei subatmosphärischem Druck unter Anwendung eines Vakuums durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei atmosphärischem Druck durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff vom organischen Amid entfernt wird, ehe das Amid dem Katalysator zugeführt wird.

10 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{SrO/MgO}$ ,  $\text{MgS}$  und Mischungen davon besteht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65